

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-067948

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

B01J 2/28

B01J 20/20

C01B 31/08

(21)Application number : 05-240603

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 31.08.1993

(72)Inventor : MATSUO KOJIRO
TANIMURA HIROSHI
NOMURA KAZUMI
MURASAWA KOICHIRO**(54) ACTIVATED CARBON GRANULE, DEODORANT AND MANUFACTURE OF DEODORANT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide activated carbon granules having the excellent adsorption capability of activated carbon powder itself by binding the activated carbon powder with an alginate into the activated carbon granules.

CONSTITUTION: Activated carbon powder is bound with an alginate into activated carbon granules, and a deodorant containing aliphatic organic acid is carried by the activated carbon granules, or a mixture of the activated carbon powder and the calcium phosphate powder carrying silver or a silver compound is bound with an alginate into granules, and a deodorant containing aliphatic organic acid is carried by the granules. An aldehyde compound and an amine compound may be contained in the deodorant, and a zinc oxide filler made of monocrystals may be contained in the granules. To manufacture the granules, the aqueous solution of alginic acid alkali metal salt containing the activated carbon powder is dripped into the water containing the ions of the metal forming the water-insoluble metal salt of alginic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

EXPRESS MAIL LABEL

NO.: EV 481672800 US

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-67948

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 L 9/01

B

J

B 0 1 J 2/28

20/20

E 7202-4G

C 0 1 B 31/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-240603

(22)出願日 平成5年(1993)8月31日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 松尾 光二郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 谷村 浩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 納村 和美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性炭造粒体、脱臭材および脱臭材の製造法

(57)【要約】

【目的】 活性炭粉末自身の優れた吸着能を保有する活性炭造粒体および特にアンモニアに対して高い吸着性を有する脱臭材を提供する。

【構成】 活性炭粉末をアルギン酸塩で結合した活性炭造粒体。前記活性炭造粒体に脂肪族系有機酸を担持させた脱臭材。活性炭粉末、銀または銀化合物を担持したリン酸カルシウム粉末を含む混合物をアルギン酸塩で結合した造粒体に脂肪族系有機酸を担持させた脱臭材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭粉末をアルギン酸塩で結合したことを特徴とする活性炭造粒体。

【請求項2】 活性炭粉末をアルギン酸塩で結合した活性炭造粒体とこれに担持された脱臭剤からなり、前記脱臭剤が脂肪族系有機酸を含むことを特徴とする脱臭材。

【請求項3】 活性炭粉末と、銀または銀化合物を担持したリン酸カルシウム粉末を含む混合物をアルギン酸塩で結合した造粒体、およびこの造粒体に担持した脱臭剤からなり、前記脱臭剤が脂肪族系有機酸を含むことを特徴とする脱臭材。

【請求項4】 前記脱臭剤が、アルデヒド系化合物およびアミン系化合物を含む請求項2または3記載の脱臭材。

【請求項5】 前記造粒体が、単結晶体からなる酸化亜鉛フィラーを含む請求項3記載の脱臭材。

【請求項6】 少なくとも活性炭粉末を含むアルギン酸アルカリ金属塩の水溶液をアルギン酸の水不溶性金属塩を形成する金属のイオンを含む水中に滴下させることにより、活性炭粉末とアルギン酸の水不溶性金属塩を含む造粒体を得る工程を有することを特徴とする脱臭材の製造法。

【請求項7】 前記アルギン酸アルカリ金属塩の水溶液が、銀または銀化合物を担持したリン酸カルシウムを含む請求項6記載の脱臭材の製造法。

【請求項8】 前記造粒体に、脂肪族系有機酸、アルデヒド系化合物およびアミン系化合物を含む脱臭剤を担持させる工程を有する請求項6または7記載の脱臭材の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた吸着能から脱臭用に好適な活性炭造粒体、脱臭剤を担持した活性炭と抗菌剤を組合せた、特にアンモニア臭除去能力の高い抗菌性の脱臭材、およびその脱臭材の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、生活環境をより快適にという要請から、各種の脱臭剤が開発されている。なかでも活性炭は、殆ど全てのガス状物質に対して高い吸着性を有するところから、脱臭剤としては最も多く使われている。ところが、活性炭は、生活環境に存在する悪臭物質として最も多量に存在するアンモニアに対する吸着性が非常に低い。そこで、活性炭に有機酸を吸着させてアンモニアに対する吸着性を高めようとする提案がされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 活性炭を吸着剤としてエアフィルターなどに実用する場合、活性炭粉末を適当な結合剤を用いてハニカム状などの多孔体あるいは適当な大きさの粒子に成形する必要がある。この場合、結合剤が不適当であると、活性炭粉末の細孔を閉塞し、折

角の吸着能を減退させる不都合がある。

【0004】 また、最近では、エアフィルターに対する要求も厳しく、抗菌性を有することが望まれている。本発明は、以上に鑑み、活性炭粉末自身の優れた吸着能を保有する活性炭造粒体を提供することを目的とする。

【0005】 本発明はまた、活性炭の優れた吸着能を利用するとともに活性炭に担持させた脱臭剤によって、アンモニアに対しても高い吸着性と高い脱臭性能持続効果を有する脱臭材を提供することを目的とする。さらに、本発明は、アンモニアなどの窒素化合物、メチルメルカプタンなどのイオウ化合物いずれに対しても高い吸着性と脱臭性能持続性を有する脱臭材を提供することを目的とする。また、本発明は、抗菌性を有し、空気清浄機、空調機器用に好適な脱臭材を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の活性炭造粒体は、活性炭粉末をアルギン酸塩により結合したことを特徴とする。本発明の脱臭材は、脂肪族系有機酸、好ましくはさらにアルデヒド系化合物およびアミン系化合物を含む複合物を脱臭剤とし、これを、アルギン酸塩を結合剤として造粒した活性炭に担持させたものである。

【0007】 また、本発明の脱臭材は、活性炭粉末と、銀または銀化合物を担持したリン酸カルシウム粉末との混合物をアルギン酸塩を結合剤として造粒し、その造粒体に前記の脱臭剤を担持させたものである。本発明の脱臭材は、前記の粉末にさらに単結晶体からなる酸化亜鉛フィラーを含むものである。

【0008】 本発明の脱臭材は、活性炭粉末、必要に応じて加えた単結晶酸化亜鉛フィラー、銀または銀化合物を担持したリン酸カルシウム粉末をアルギン酸のアルカリ金属塩水溶液と混練し、これをアルギン酸と不溶性塩を形成する金属イオンを含む水中に滴下して造粒体を形成し、乾燥後前記脱臭剤の水溶液を含浸し、乾燥することによって製造する。

【0009】

【作用】 本発明で用いるアルギン酸塩とは、昆布、カジメ、アラメなどの褐藻類に含まれる有機高分子電解質の金属塩であり、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸亜鉛、アルギン酸アルミニウム、アルギン酸銅が含まれる。これらアルギン酸塩のうち水溶性のアルカリ金属塩、好ましくはアルギン酸ナトリウムの水溶液を結合剤に用いる。このアルギン酸塩は、多くの2価以上の金属イオンを含有する水中に滴下することにより、瞬時にゲル化反応を起こし、容易に球状造粒体を得ることができる。本発明で用いるアルギン酸ナトリウムは、1重量%水溶液の粘度が20~1100センチポイズのものが好ましい。

【0010】 アルギン酸塩をゲル化させるための2価以上の金属イオンを含む水は、塩化バリウム、塩化カルシ

ウム、塩化ストロンチウム、硫酸アルミニウム、硫酸亜鉛、硫酸銅等の水溶液があげられるが、これらのうち好ましくは塩化カルシウム水溶液であり、塩化カルシウム水溶液の濃度は1~30重量%程度が造粒性、造粒物の強度の点から最適である。

【0011】次に、アルギン酸塩のゲル化機構について説明する。まず、アルギン酸ナトリウム水溶液を適度な高さから塩化カルシウム水溶液中に滴下すると、アルギン酸ナトリウム溶液は表面張力により塩化カルシウム溶液に到達するまでの間に球形化する。そして、アルギン酸ナトリウム溶液が塩化カルシウム溶液に接触した瞬間に、(1)ナトリウムイオンとカルシウムイオンとの交換反応、および(2)脱水反応が同時に起こり、ゲル化した球状造粒物が得られる。すなわち、本発明で用いる活性炭、リン酸カルシウム、酸化亜鉛ウイスキー等の無機粉体とアルギン酸ナトリウム水溶液を混練したスラリー状の混合物を塩化カルシウム溶液に滴下することにより、前記無機粉体を含有した球状造粒物を容易に得ることができる。こうして得られる球状造粒物の大きさは、アルギン酸ナトリウム水溶液の濃度、前記無機粉体の添加量、滴下する高さおよび滴下するオリフィスの径の設定により、任意に選ぶことができる。

【0012】なお、以下の実施例では特に加えなかった*

*が、アルギン酸ナトリウム溶液中での前記無機粉体の分散性を向上させる目的で加える公知の一般的な分散剤、攪拌時の泡立ちを抑制する公知の一般的な消泡剤、造粒物の強度を向上させる目的などの理由で加える公知の一般的な水溶性高分子の添加は、本発明の主目的を損わない範囲で任意に成しうることはいうまでもない。

【0013】次に、本発明に用いる脱臭剤による脱臭作用を説明する。本発明の脱臭剤は、クエン酸、フマル酸などの脂肪族系有機酸と、グリオキザール ($\text{OHC} \cdot \text{C}(\text{HO})$)、スクシンジアルデヒド ($\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$) などのアルデヒド系化合物、特にジアルデヒド類、およびイソプロパノールアミン ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$)、エタノールアミン ($\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$) などのアミン系化合物、特にアミノアルコール類よりなる。表1に代表的な悪臭物質を示している。これら悪臭物質のうち、アンモニアおよびトリメチルアミンに対しては化1に示すように脂肪族系有機酸が反応する。また、硫化水素およびメチルメルカプタンに対しては化2に示すようにアルデヒド系化合物が、また酪酸に対しては化3に示すようにアミン系化合物がそれぞれ反応するものと考えられる。

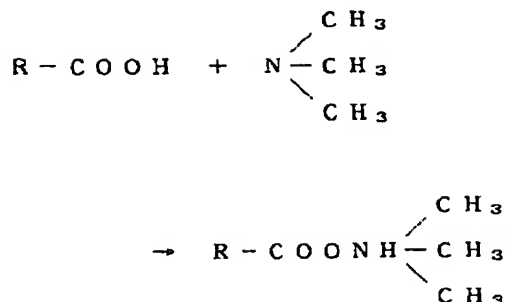
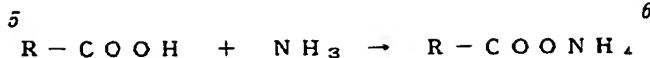
【0014】

【表1】

分類	悪臭物質名	においの性質
窒素化合物	アンモニア	刺激臭
	トリメチルアミン	腐魚臭
イオウ化合物	硫化水素	腐卵臭
	メチルメルカプタン	腐ったタマネギ臭
脂肪族化合物	酪酸	汗臭

【0015】

【化1】



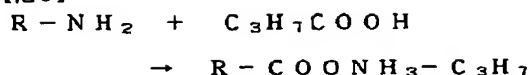
【0016】

* * 【化2】



【0017】

【化3】



【0018】次に、上記脱臭剤の各成分の臭気消臭能力を比較した結果を説明する。まず、試料は、径約4mmの多孔質アルミナ球に、各脱臭剤の40重量%水溶液をアルミナ球の10重量%相当含浸して作製する。この場合、乾燥しないので、アルミナ球は脱臭剤の水溶液を担持している。この試料200gを排気路に装填したクロスフローファンを用いた脱臭試験器を1m³の密閉空間に設置し、排気風量1m³/分で連続運転して、アンモニア等の臭気成分濃度の変化を調べた結果を図1～図5に示している。いずれも臭気成分の初期濃度は10ppmである。図中a、bおよびcはそれぞれ脱臭剤として、クエン酸、スクシンジアルデヒドおよびエタノールアミンを用いた場合であり、dはクエン酸、スクシンジアルデヒド、エタノールアミンを重量比で2.5:2.5:5.0の割合で混合して用いた場合を示している。

【0019】これらの図から、窒素化合物系臭気成分のアンモニア、トリメチルアミンに対してはクエン酸が、イオウ化合物系臭気成分の硫化水素、メチルメルカプタンに対してはスクシンジアルデヒドがそれぞれ有効に働いている。また、脂肪族系化合物の酪酸に対しては、エタノールアミンが有効に働き、スクシンジアルデヒドが

若干働いていることがわかる。そして、3成分を複合して用いると、いずれの臭気成分に対しても有効に働いている。なお、フマル酸はクエン酸と、グリオキサールはスクシンジアルデヒドと、またイソプロパノールアミンはエタノールアミンとそれぞれ殆ど同じ性能を示す。

【0020】本発明に用いる酸化亜鉛は、一般の多結晶酸化亜鉛粉末でもよいが、特に単結晶テトラポット状酸化亜鉛ウィスカーが好ましい。この酸化亜鉛ウィスカーについては特開平1-252600号公報に詳しく記載されているが、繊維長2～3μmから数100μmまで任意に調整することが可能な製造技術も確立されている。四方方向に成長しているという特異な形状を有することから、他の多結晶体の酸化亜鉛粉末に比べて活性が高く、高い抗菌効果を有する。

【0021】また、リン酸カルシウムについては、ヒドロキシアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂またはリン灰石として知られるリン酸塩鉱物を用いるのがよい。この種のリン酸カルシウムは、徐放体として用いられており、これに塩化銀などの銀化合物を担持させることにより、抗菌剤として働く。

【0022】本発明の活性炭造粒体を得るための活性炭としては、通常ヤシ殻炭が用いられるが、木材等の炭化物や石炭等も使用することができる。また、賦活法も水蒸気賦活の他塩化亜鉛等の賦活剤を用いたものいずれでもよい。上記のような活性炭粉末に加えるアルギン酸塩は、前者の1000重量部に対して10～200重量部

が適当な範囲である。

【0023】さらに、銀化合物を担持したリン酸カルシウム、酸化亜鉛ウィスカーを加える場合、活性炭粉末1000重量部に対して、リン酸カルシウム5~50重量部、酸化亜鉛ウィスカー5~50重量部、アルギン塩10~200重量部が適当な範囲である。また、リン酸カルシウムに担持させる銀化合物の量は、リン酸カルシウム100重量部に対して0.5~5重量部が適当である。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】粒径1~30 μ m、平均粒径10~20 μ mの水蒸気賦活活性炭粉末1,000gとアルギン酸ナトリウム100gとをミキサーで十分攪拌混合した後、60℃の温水5,000~10,000mlを加えて混練する。十分混練したスラリーを径約3~5mmのノズルから塩化カルシウムの5重量%水溶液中へ滴下させる。活性炭粉末を包含したアルギン酸塩の液滴は塩化カルシウム水溶液中でゲル化して球状粒子となる。ゲルが安定するまで約30分以上塩化カルシウム水溶液中に浸漬したままにする。その後30分以上水洗した後、80~100℃で10時間以上乾燥する。こうして径約3~5mmの活性炭造粒体を得られる。この活性炭造粒体を試料No. 1とする。

【0025】【実施例2】クエン酸とスクシンジアルデヒドとエタノールアミンとを重量比2.5:2.5:5.0の割合で混合した複合脱臭剤（以下、単に複合脱臭剤という）の8重量%水溶液を実施例1の活性炭造粒体試料No. 1に含浸し、50~70℃で10時間以上乾燥する。こうして活性炭造粒体にその30重量%相当の複合脱臭剤を担持させた脱臭材を得る。これを試料No. 2とする。

【0026】【実施例3】実施例1で用いたのと同じ活性炭粉末1,000g、約1重量%の塩化銀を担持した粒径0.5~5 μ mのリン酸カルシウム20g、各足の長さが5~30 μ mのテトラポット状酸化亜鉛ウィスカー20gおよびアルギン酸ナトリウム100gをミキサーで攪拌した後、60℃の温水5,000~10,000mlを加えて混練し、スラリーとする。このスラリーを実施例1と同様に塩化カルシウム水溶液中へ滴下してゲル化させ、水洗、乾燥して粒径約3~5mmの造粒体を得る。次に、上記の造粒体に実施例2の複合脱臭剤の8重量%水溶液を含浸し、80~100℃で10時間以上乾燥する。こうして、複合脱臭剤を30重量%相当担持させた造粒体と実施例1の試料No. 1とを重量比1:1の割合で混合したものを試料No. 3aとする。同様に、複合脱臭剤水溶液の濃度および含浸させる量を調整することにより、複合脱臭剤を造粒体に20重量%、10重量%、2重量%担持させる。そして、これらの造粒体と試料No. 1とを重量比1:1の割合で混

合したものをそれぞれ試料No. 3b、3c、3dとする。

【0027】【比較例1】市販の粒径約4~6mmの活性炭造粒体を試料No. 4とする。

【比較例2】市販の活性炭造粒体試料No. 4に実施例2の複合脱臭剤を30重量%相当担持させる。これを試料No. 5とする。

【0028】次に、上記の各試料について、アンモニアを対象とした消臭力寿命試験をした。図6は、その試験装置の概略構造を示す。5リットルの試薬瓶1に水道水2を3リットル入れ、アンモニア水を加えて水中のアンモニア濃度が200ppmになるように調節する。そして、エアポンプ3からホース4、パイプ5を通して瓶1のアンモニア水中に空気を3リットル/分の速度で送り込み、出口パイプ6のホース7から出てくる気体中のアンモニア濃度が約40ppmで一定になるまで待つて、出口ホース7を試料管8の入口パイプ9に連結する。試料管8は、内径16mmのガラス管からできており、内部にはフィルターで包んだ試料10が4g詰めてある。こうして、管8を通ったガス中のアンモニア濃度をガス検知管11で測定する。

【0029】図7は上記の消臭力寿命試験の結果を示している。本発明による活性炭造粒体の試料No. 1は、従来の活性炭造粒体試料No. 4に比べてアンモニア消臭力が大幅に向上していることがわかる。各々のプロット点を結ぶ折れ線とその始点と終点を結ぶ線で囲まれた部分、例えば試料No. 4については点m、n、pを結ぶ線で囲まれた三角形の部分、の面積がアンモニア消臭容量を表すとみなせるから、試料No. 1とNo. 4の差は相当なものである。また、試料No. 4に複合脱臭剤を担持させた試料No. 5の特性から、複合脱臭剤によるアンモニア消臭性能持続効果は明らかである。また、試料No. 1に複合脱臭剤を担持させた試料No. 3a~3dについても、消臭性能持続効果が増大している。これら試料No. 3a~3dの特性の差は、担持した複合脱臭剤の量の違いによるものである。

【0030】次に、実施例1の試料No. 1、実施例3の試料No. 3aおよび比較例1の試料No. 4について、タバコ発生臭の消臭力試験をした。試料200gをクロスフローファンを用いた脱臭試験器の排気路に充填する。そして、タバコのセブンスター5本を発煙させた1m³の密閉空間において、前記脱臭試験器を排気風量0.7m³/分で連続運転したときの密閉空間内におけるアンモニア、酢酸およびアセトアルデヒドの濃度変化を測定した。

【0031】試料No. 1、No. 3aおよびNo. 4の試験結果をそれぞれ図8、図9および図10に示す。試料No. 1とNo. 4の比較では、タバコ発生臭中酢酸及びアセトアルデヒドの消臭力は殆ど変らない。また、試料No. 1とNo. 3aの比較では、複合脱臭剤

を含むNo. 3がアンモニア消臭力に優れるが、酢酸及びアセトアルデヒド消臭力は若干低下している。

【0032】また、実施例の試料No. 1、No. 2と比較例の試料No. 4、No. 5について、前記と同様1m³の密閉空間内におけるアンモニアおよびトリメチルアミンに対する消臭力試験をした。その結果をそれぞれ図11および図12に示す。なお、アンモニア、トリメチルアミンの初期濃度は10ppm、試料の脱臭試験器への充填量は200g、排気風量は0.7m³/分である。アンモニア消臭力は、試料No. 2が最も優れており、濃度0に達するまでの時間が最も短く、消臭スピ*

*ードが早いことがわかる。またトリメチルアミン消臭力は、試料No. 1が最も優れている。

【0033】次に、実施例3の試料No. 3aの大腸菌エスケリチア コーライ (*Escherichia coli*) IFO 3301に対する抗菌力を試験した。すなわち、試料1.5gを滅菌リン酸緩衝液70mlに加えたものに大腸菌の菌液を添加し、この試験液を25℃において1時間振とう後の生菌数を測定した。その結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

区分	対象	生菌数 (個/ml)
振とう前	対照*	3.1×10^4
振とう 1時間後	試料	2
	対照*	3.8×10^4

*試料無添加

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、優れた吸着能を有し特に脱臭材として好適な活性炭造粒体を得ることができる。また、本発明によれば、アンモニアに対しても高い吸着性を有する脱臭材を得ることができる。さらに、アンモニアなどの窒素化合物、メチルメルカプタンなどのイオウ化合物いずれにも高い吸着性と性能持続性を有する脱臭材を得ることができる。さらにまた、抗菌性の脱臭材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる各種脱臭剤のアンモニア臭気消臭能を示す図である。

【図2】本発明に用いる各種脱臭剤のトリメチルアミン臭気消臭能を示す図である。

【図3】本発明に用いる各種脱臭剤の硫化水素臭気消臭能を示す図である。

【図4】本発明に用いる各種脱臭剤のメチルメルカプタン臭気消臭能を示す図である。

【図5】本発明に用いる各種脱臭剤の酪酸臭気消臭能を示す図である。

【図6】本発明の実施例においてアンモニア臭消臭力試験に用いた試験装置の概略構成を示す図である。

【図7】各種脱臭材のアンモニア消臭力寿命を比較した図である。

【図8】本発明の実施例における脱臭材のタバコ発生臭消臭能力を示す図である。

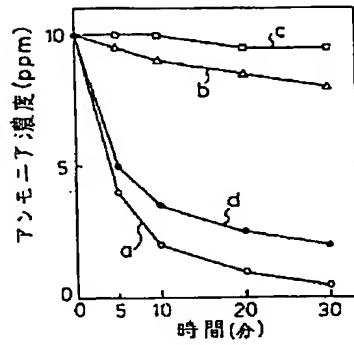
【図9】本発明の他の実施例におけるタバコ発生臭消臭能力を示す図である。

【図10】従来例の脱臭材のタバコ発生臭消臭能力を示す図である。

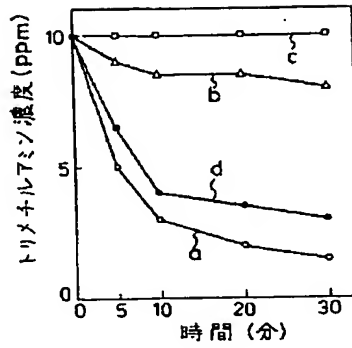
【図11】本発明の実施例における脱臭材および従来例の脱臭材のアンモニア臭消臭能力を比較して示す図である。

【図12】本発明の実施例における脱臭材および従来例の脱臭材のトリメチルアミン臭消臭能力を比較して示す図である。

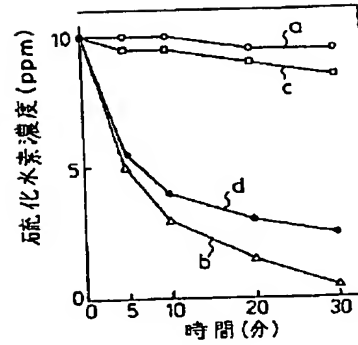
【図1】



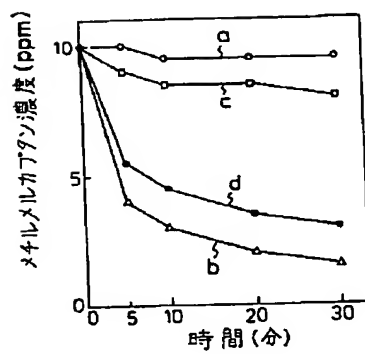
【図2】



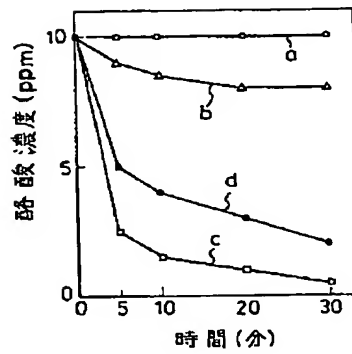
【図3】



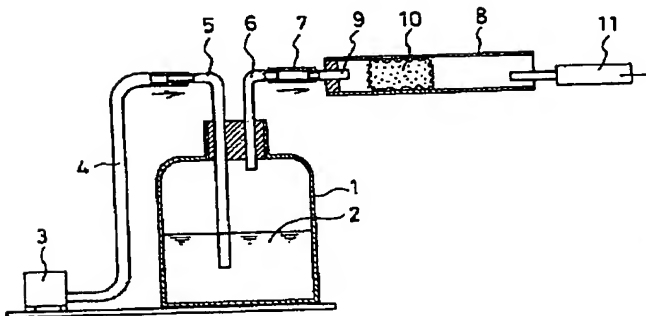
【図4】



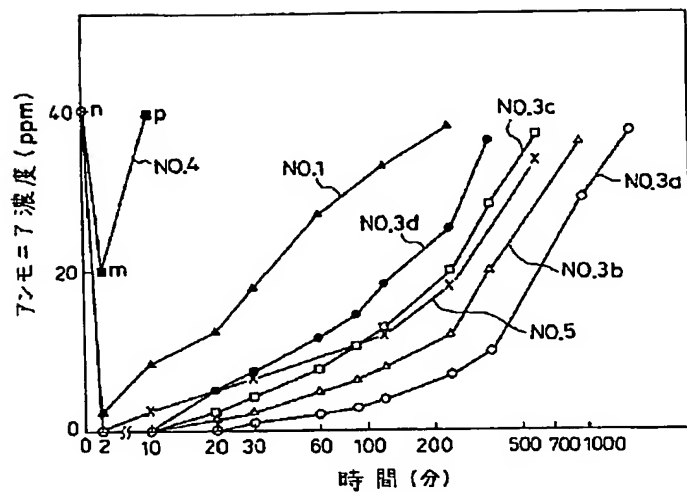
【図5】



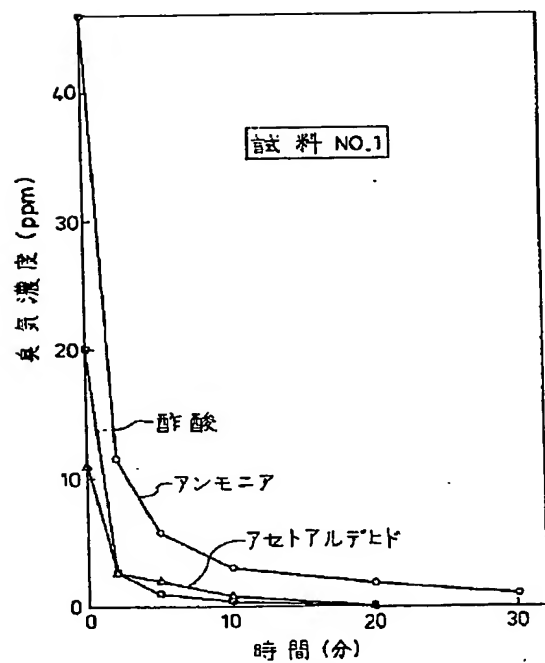
【図6】



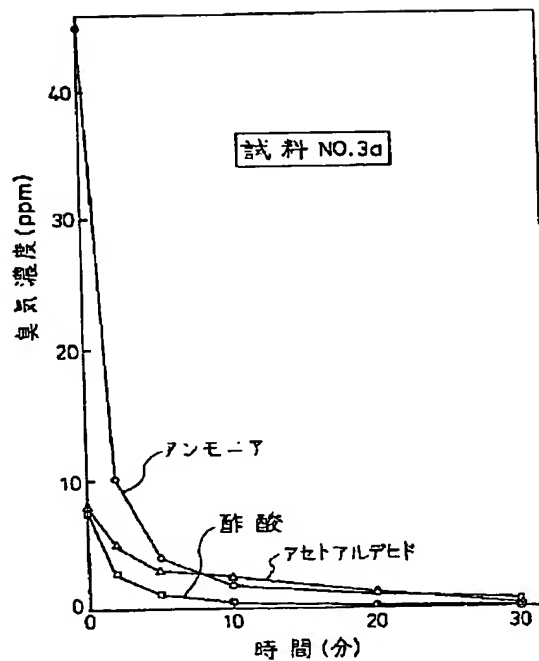
【図7】



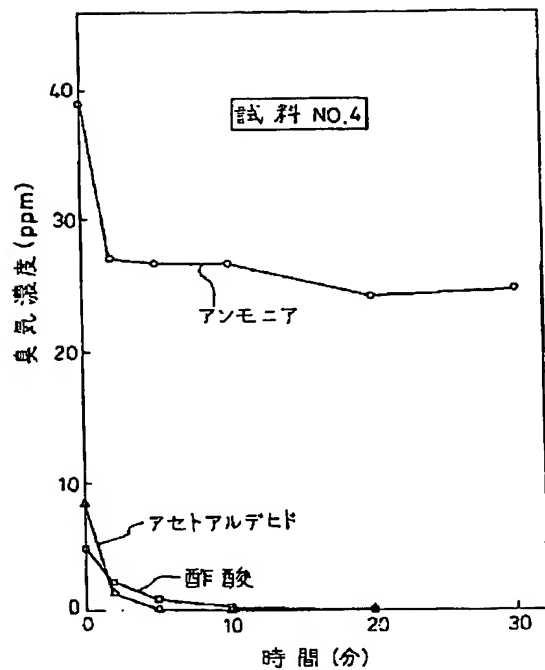
【図8】



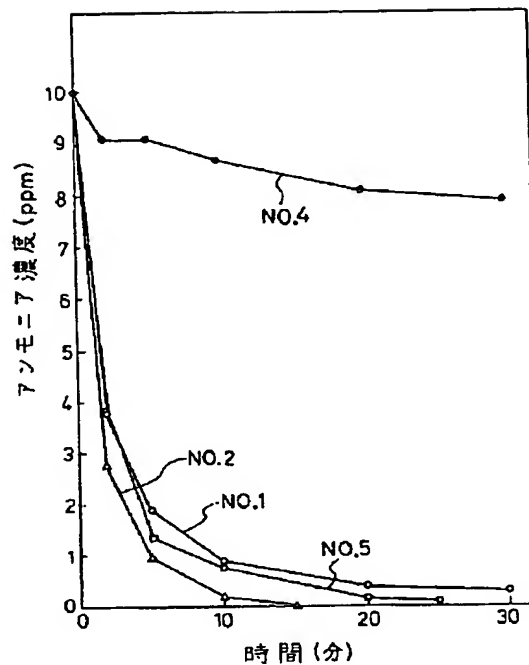
【図9】



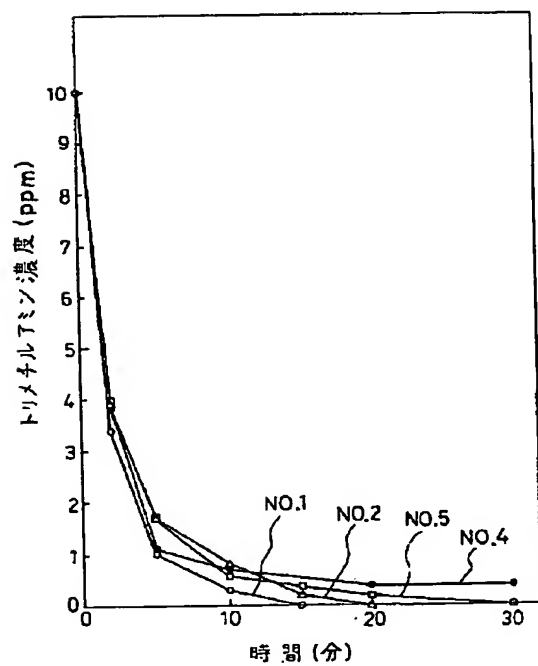
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 村澤 浩一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内